



TITLE:

Studies on Photocatalytic Conversion of CO₂ in Water over Layered Double Hydroxides(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Iguchi, Shoji

CITATION:

Iguchi, Shoji. Studies on Photocatalytic Conversion of CO₂ in Water over Layered Double Hydroxides. 京都大学, 2016, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2016-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k19740>

RIGHT:

許諾条件により本文は2017-03-20に公開; 許諾条件により要旨は2016-06-01に公開

京都大学	博士（工学）	氏名	井 口 翔 之
論文題目	Studies on Photocatalytic Conversion of CO ₂ in Water over Layered Double Hydroxides (層状複水酸化物を用いた水中での CO ₂ の光還元に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、層状複水酸化物（以下、LDH と表記する）の光触媒作用に着目し、水中での CO₂ の光還元反応への応用について検討した成果をまとめたものであり、6 章から成り立っている。</p> <p>第 1 章では、様々な 2 価（Mg²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺）と 3 価（Al³⁺, Ga³⁺, In³⁺）の金属イオンの組み合わせで LDH を合成し、その水中での CO₂ の光還元活性を評価している。その結果、種々の LDH が紫外光照射下で光触媒活性を示し、CO₂ の還元生成物として CO と CH₄ が得られたことが示されている。水中での光触媒反応では、プロトンの還元生成物である H₂ が生成することが一般的であるが、本光触媒系では H₂ はほとんど生成せず、CO₂ の還元反応が選択的に進行する。これは LDH が有する特異な表面性質に依る結果であると考えられる。その一方、LDH を合成する際の前駆体由来のアニオン残渣が光触媒活性に影響を及ぼすことを明らかにしている。硝酸塩由来の硝酸イオン（NO₃⁻）は紫外光照射により NO と O₂ へ分解し、これらが光触媒活性を低下させると共に生成物分析を妨害する原因であることを指摘している。¹³CO₂ を基質に用いた同位体実験により生成した CO の炭素源が基質の CO₂ であることを確認し、LDH が光触媒として機能し CO₂ が CO へ還元されたと結論している。</p> <p>第 2 章では、第 1 章での検討結果に基づき、反応溶液への塩化物イオン（Cl⁻）の添加が光触媒活性に及ぼす影響について詳細に検討している。様々な無機 Na 塩（NaCl, NaHCO₃, Na₂CO₃, Na₂SO₄, NaNO₃）を反応溶液に添加し、Ni-Al LDH を光触媒として用いた水中での CO₂ の光還元への影響を調べ、NaCl が特異的に CO₂ の光還元活性を向上させることを示している。他の塩化物塩（KCl, CaCl₂, MgCl₂）を添加した場合にも同様の効果が現れたことから、反応溶液中の Cl⁻ の働きに起因すると考えられる。反応溶液中に生成する物質を詳しく調査した結果、光照射に伴い次亜塩素酸（HClO）が生じることが見出されている。さらに、還元生成物（CO, H₂）の生成量に対して量論的に HClO が生成したことから、Cl⁻ が正孔捕捉剤として機能し、Cl⁻ の酸化生成物として HClO が生成したと結論している。Cl⁻ の正孔捕捉効果により電荷の再結合が抑制され、CO₂ の光還元活性が向上したと考えられる。</p> <p>第 3 章では、水中での CO₂ の光還元において LDH 光触媒へのフッ素添加が活性に及ぼす影響について検討した結果が記されている。水中に溶解した CO₂ は LDH 表面に吸着し、光触媒反応により CO へ還元されると考えられる。電気陰性度の高いフッ素を LDH 構造に組み込んだフッ素添加 Mg-Al LDH および Ni-Al LDH の光触媒活性を検討し、フッ素添加により CO 生成量および CO への選択性が大きく向上することを見出し</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	井 口 翔 之
<p>ている．LDH の表面にヘキサフルオロアルミン酸（AlF_6^{3-}）を固定した場合や、前駆体に NaF を用いた場合には CO_2 の光還元活性が変化しないことから、6 配位構造の AlF_6^{3-} を前駆体として水酸化物シート中の $\text{Al}(\text{OH})_6$ 構造を AlF_6 構造で置換した際の、水酸化物シートの表面性質の変化が活性向上に寄与すると結論している．</p> <p>第 4 章には、様々な遷移金属元素（$\text{M}^{2+} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{M}^{3+} = \text{V}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$）を水酸化物シートの構成金属イオンとして用いた LDH を合成し、その水中での CO_2 の光還元活性を評価した成果が記されている．各種 LDH の中で、Ni^{2+} を含む LDH が比較的高い活性を示し、特に Ni-V LDH が高い CO 生成量と CO への選択性を示すことが明らかにされている．CO 生成量はそれまでの最大であった Ni-Al LDH を用いた場合の 5 倍程度に向上することが示されている．また、反応溶液に Cl^- を添加しない場合にほとんど活性を示さなかったことから、Ni-V LDH を用いた場合にも Cl^- の正孔捕捉機能が効果的に働くと考えられている．Ni-V LDH は光照射中の安定性に課題があり、反応溶液中に金属イオンが溶出してしまう点の改善が課題として挙げられている．</p> <p>第 5 章では、Ni-Al LDH をはじめとする各種 LDH 光触媒の電気化学性質および光電気化学性質についての検討が示されている．Ni-Al LDH 電極は電気泳動法により作製されており、FTO 導電性ガラス上に Ni-Al LDH 粉末を固定したものを使用している．Ni-Al LDH 電極がカソード分極領域ではカソード暗電流を示すことに加え、アノード分極領域でアノード光電流を示し光アノード極として機能することから、Ni-Al LDH が n 型の特性を持つことが明らかにされている．また、Ni-Al LDH 電極を回路に組み込んだインピーダンス測定から、Ni-Al LDH のフラットバンド電位が $-0.40 \text{ V vs. NHE (pH = 0)}$ と推定されることが示されている．つまり、光照射によって生じた励起電子が CO_2 を還元可能なポテンシャルを有していることが示唆される．さらに、LDH を構成する 2 価と 3 価の金属イオンの種類を変化させた場合の、フラットバンド電位および光電流の大きさの違いについての知見を報告している．</p> <p>第 6 章では、光触媒反応における H_2O の酸化に高い活性を示す Ga_2O_3 と LDH を複合させた光触媒材料を調製し、その CO_2 の光還元活性を検討している．H_2O を還元剤（電子供与剤およびプロトン源）とした CO_2 の光還元系を構築するため、Ga_2O_3 表面に Mg-Al LDH に接合させた複合型光触媒材料の光触媒活性を評価し、Ag 助触媒を含浸法で担持した Mg-Al LDH-Ga_2O_3 複合型光触媒が水中での CO_2 の光還元の高い活性を示すことを見出している．CO の生成速度は約 $250 \mu\text{mol/h}$ という非常に高い値であり、現在報告されている光触媒の中で最も高い実生成量である．量論的な O_2 生成が確認されており、H_2O が還元剤として働いていると考えられる．比較実験および同位体実験の結果から、光触媒反応により基質の CO_2 が CO へ還元されていることが確認されている．LDH の特異な表面性質を生かした触媒設計により、励起電子の消費反応（還元反応）を CO_2 の還元と H^+ の還元（H_2 生成）との間で制御し、CO_2 の光還元的大幅な効率向上を達成している．</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、層状複水酸化物（以下、LDH と表記する）の特異な表面性質や光触媒としての機能に着目し、LDH を光触媒とした水中で駆動する CO_2 の光還元系の構築について研究した成果をまとめたものであり、主な成果は以下の通りである。

1. 各種 LDH 光触媒の水中での CO_2 の光還元活性

様々な金属イオン (M^{2+} , M^{3+}) の組み合わせで合成した $\text{M}^{2+}\text{-M}^{3+}$ LDH が紫外光照射下で水中での CO_2 の光還元活性を示し、 CO_2 の還元生成物として CO が生成することを見出した。金属イオンの組み合わせによって光触媒活性が変化し、Ni-Al LDH を用いた場合に、競争して進行する H^+ の還元反応が抑制され CO が選択的に生成することが分かった。また、LDH の構造中に遷移金属イオンやフッ素を導入することにより CO 生成量を向上させることに成功した。さらに、電気化学的な検討により、Ni-Al LDH 上に生じる励起電子が CO_2 を還元可能なポテンシャルを有することを確認した。

2. 反応溶液中の塩化物イオンの正孔捕捉剤としての機能

反応溶液に様々な無機 Na 塩 (NaCl , NaHCO_3 , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , NaNO_3) を添加し、Ni-Al LDH を光触媒として用いた水中での CO_2 の光還元への影響を調べたところ、 NaCl (塩化物イオン, Cl^-) が特異的に CO_2 の光還元活性を向上させることを見出した。 KCl , CsCl , MgCl_2 , CaCl_2 等の塩化物塩を添加した場合にも同様の添加効果が発現したことから、反応溶液中の Cl^- が光触媒活性に強く影響していると考えられる。反応溶液中に生成する物質を詳しく調べたところ、光照射に伴い次亜塩素酸 (HClO) が生じた。還元生成物 (CO, H_2) の生成量に対して量論的に HClO が生成したことから、 Cl^- が正孔捕捉剤として機能し、 Cl^- の酸化生成物として HClO が生成すると結論した。

3. Ga_2O_3 と LDH の複合型光触媒の開発

Ga_2O_3 と Mg-Al LDH を複合化させた光触媒を用いて、 H_2O を還元剤（電子供与剤およびプロトン源）とした CO_2 の光還元系を構築した。Ag を助触媒として担持した Mg-Al LDH- Ga_2O_3 複合型光触媒が水中での CO_2 の光還元非常に高い活性を示すことを見出した。CO の生成速度 (約 $250 \mu\text{mol/h}$) は、現在報告されている光触媒の中で最高値である。量論的な O_2 生成が確認されており H_2O が還元剤として働いていると考えられる。

以上、本論文は、LDH の光触媒としての利用技術を大きく発展させただけでなく、LDH 光触媒を用いた Cl^- を利用する CO_2 の光還元系および LDH と酸化物光触媒を複合化させた高活性な CO_2 の光還元系の構築に成功し、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 28 年 2 月 24 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。